

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-189899

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 5 D 13/00

識別記号

3 1 0

F I

C 2 5 D 13/00

3 1 0

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平9-359545

(22) 出願日

平成 9 年 (1997) 12月26日

(71) 出願人

000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者

坪 英一

神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン

テクノikai 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者

大津 茂実

神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン

テクノikai 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者

夫 龍淳

神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン

テクノikai 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 画像形成記録方法

(57) 【要約】

【課題】 色材を含む電着材料を用いて高画質な画像を、光画像信号に対応して発生する如き、画像形成部と基準電極の電位差が小さい印加電圧によっても形成することが可能であり、安全性高く、簡易な方法で、自由度が高く、且つ、形成された画像の安定性に優れた画像記録方法を提供する。

【解決手段】 液体を保持し得る容器内に、少なくとも画像パターンに従って電流または電界を供与できる電極と画像を保持しうる面とを有する像保持部材と、電極対の他方である対向電極とを配置した装置の該容器内に、色材と pH の変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する化合物を含む電着材料とを含有する水系分散液を準備し、該像保持部材と対向電極とに画像パターンに従って電流または電界を供与し、像保持部材の表面近傍の分散液の pH を変化させることにより色材を含んだ電着材料を析出・沈降させて画像を形成する画像形成記録方法であって、該水系分散液に、沸点が 150℃ 以下の pH 調整剤を少なくとも一種含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 液体を保持し得る容器内に、少なくとも画像パターンに従って電流または電界を供与できる電極と画像を保持しうる面とを有する像保持部材と、電極対の他方である対向電極とを配置した装置の該容器内に、色材と pH の変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する化合物を含む電着材料とを含有する水系分散液を準備し、

該像保持部材と対向電極とに画像パターンに従って電流または電界を供与し、像保持部材の表面近傍の分散液の pH を変化させることにより色材を含んだ電着材料を析出・沈降させて画像を形成する画像形成記録方法であって、

該水系分散液に、沸点が 1 5 0℃以下の pH 調整剤を少なくとも一種含有することを特徴とする画像形成記録方法。

【請求項 2】 前記像保持部材の画像を保持する平面部材表面の画像パターン様に析出・沈降した色材を含んだ電着材料を、加熱する工程を有することを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成記録方法。

【請求項 3】 前記像保持部材の画像を保持する平面部材表面の画像パターン様に析出・沈降した色材を含んだ電着材料を、加熱処理により記録媒体に転写する工程を有することを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成記録方法。

【請求項 4】 前記像保持部材の画像を保持する平面部材表面の画像パターン様に析出・沈降した色材を含んだ電着材料を、記録媒体に転写する工程と、転写した画像を加熱により定着する工程とを有することを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成記録方法。

【請求項 5】 前記像保持部材と対向電極とに電流または電界を供与する手段として、光画像信号入力に対して光画像信号を電流に変換する機構を有し、像保持部材表面に光画像信号に対応して電流を発生させる手段であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 6】 前記色材が微粒子色材であり、色材微粒子が像保持部材の画像パターン付着部の極性と逆極性のイオン化が可能である色材液を用い、像保持部材の画像パターン付着部と基準電極の電位差が± 9 V 以内である印加電圧を用いて画像形成を行うことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 7】 前記 pH 調整剤が、低級アミン化合物から構成される材料を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 8】 前記水系分散液にエマルジョン粒子を含有し、該エマルジョン粒子が、電着材料とともに画像パターン様に析出・沈降することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 9】 前記像保持部材表面の表面粗さ (Ra)

が 0. 0 1 μm から 1. 2 μm であり、臨界面張力が 2 0 d y n e / c m から 4 0 d y n e / c m であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

05 【請求項 1 0】 像保持部材の形態が、ベルト形状であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 1 1】 前記水系分散液に水溶性高分子材料を含有し、画像形成工程において、該水溶性高分子材料が画像形成材料の一部として像保持部材の表面の画像パターン部に付着することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 1 2】 前記水系分散液に、沸点が 1 5 0 ° C 以上であり、且つ、大気中での蒸気圧が 5 0 m m H g 以下の水溶性溶剤を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 1 3】 前記水系分散液中の微粒子色材の平均粒子径が 0. 0 1 μm から 0. 3 μm の範囲にあることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 1 4】 前記水系分散液の配置した容器内に、該水系分散液を流動または攪拌する手段が設けられていることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

25 【請求項 1 5】 前記水系分散液の配置した容器内に、該水系分散液の液温制御する手段が設けられていることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 1 6】 前記水性分散液の pH 値が、電着材料が陽極析出である電着法の時は析出開始 pH 点より 1 ± 2 の値の pH 値に設定してあり、また電着物が陰極析出である電着法の時は析出開始 pH 点より - 1 ± 2 の値の pH 値に設定してあることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

35 【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、水系色材分散液を用いて通電により電気化学的に画像形成材料を不溶化して画像形成を行う画像形成記録方法に関する。

40 【0 0 0 2】

【従来の技術】オフィス用画像記録技術には、液体の画像形成材料を用いているものも数多くある。例えば、銀塩技術・インクジェット技術・電子写真技術などである。

45 【0 0 0 3】銀塩を用いた印字技術は、種村初実他“銀塩写真方式による高画質カラーコピーシステム” J a p a n H a r d c o p y ' 8 9 研究発表予稿集 P 2 2 9。液体現像の電子写真技術を用いた印字技術は、E. B. Caruthers, et al., " M o d e l i n g o f L i q u i d T o n e r E l e

ctrical Characteristics " Proceedings of IS&T 10th Int'l. Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies P204 (94)。インクジェット技術を用いた印字技術は、碓井稔"新方式MAC Hの開発" Japan Hardcopy '96 研究発表予稿集P161など多くの技術発表がある。

【0004】従来からの印字技術においては、銀塩を用いた印字技術では、画質や画像堅牢性の問題は無いが、化学的な反応を伴う印字プロセスのため化学的に活性な金属化合物などの薬剤の使用や廃棄があり、オフィスへの適応に問題を生じている。インクジェット印字技術では、ノズル径と印字の信頼性の問題により高解像度化が得にくく、また画像形成材が一般的に水性染料であり、画像堅牢性、安全性や普通紙印字性に問題がある。電子写真技術は、画質や普通紙印字性、印刷並みの画像堅牢性には問題は無いが、定着部での消費エネルギーが大きく、また印字プロセスが複雑なため機械サイズが大きくなったり、安全性・信頼性に問題が生じたりしている。

【0005】また、本発明の画像形成方法に近い従来技術としては、絶縁性液体中に色材を分散させ電気2重層を発生させた電着液を用いた技術が特開平7-181750号、特公平7-54407号に開示され、導電性基板の上に絶縁性パターンを設け印刷版とした電着印刷技術を用いた技術が、微細パターンの形成方法として特開平4-9902号に、電着オフセット印刷方法および印刷版として特開平6-293125号にそれぞれ開示されている。

【0006】ところで、オフィスで用いる印字技術に要求される特性として、600DPI以上/多値階調のカラー高画質を得られること、普通紙印字が可能なこと、印刷並みの画像堅牢性、印字記録物および印字機械の安全性の高さ、廃棄物が殆どないこと、ランニングコストが低いこと、などが要求されている。それに対して、従来技術では、先に述べたような種々の欠点があり、また、電着性を利用した前記各特許に記載の技術もまた、それらを完全に満足出来る技術は完成されていない。

【0007】高画質(1000DPIレベルの解像度/良好なカラー再現/多値階調)を達成する場合、画像構造は色彩の再現域と画像のシャープ性の関係から画像厚みが2ミクロン以下、より好ましくは1ミクロン以下の厚みであることが好ましくなる。それにより画像構造を与える要素である画像形成材料の平均形状径がサブミクロン以下のサイズで有る必要になる。しかしながら、画像形成材料の平均形状径が5ミクロン以下では流動性に問題がでてくるため粉体系画像形成材料は実用上、使用が困難なものとなる。一方、液体系画像形成材料はこの点でかなり有効なものになると考えられる。また、数ミクロンオーダー画像の画像形成工程においては、画像形

成材料粒子の微小域での精度の高い画素形状の制御が技術的に難しく、電着材に微小な最小粒子である分子オーダーの染料水溶液を利用することは精度の高い色材制御方法の見地からも非常に有効な方法の1つと考えられる。

【0008】前記特開平7-181750号等の特許で示される絶縁性液体現像剤を用いた電子写真技術は、画像形成材料形状径がサブミクロンオーダーであるために高解像度が可能であり、印字の普通紙適正も高い。しかし現像液として炭化水素系溶剤を用いるために溶剤蒸気による安全性が大きな問題とされており、国により使用が厳しく制限されている例もある。

【0009】また、前記特開平4-9902号等の特許で示した導電性基板の上に絶縁性パターンを設け印刷版として用いた電着印刷技術は、事前にホトリソ工程により絶縁性のレジストの非画像部を作成するなど工程が複雑であるため、毎回画像パターンを変更して印字を行うことが難しく、また装置の精度が高く大がかりで工程数が多く、さらに、廃棄物が多いため設備の整った工場に設置して印字作業を行う場合に限定されてしか使用が出来ない。また、画像形成工程の履歴が基板上に残り易く、微細な画像記録の再現性が低い。そしてまた画像部が凹みになっているため、画像部も粒子泳動現象による粒子付着選択性が弱まり、画像部の画像形成材料液体成分が多く残り易くこのために粘度が低くなり、転写工程で画像部の画像形成材料が流動や凝集破壊を発生しやすく、高画質が得にくくなっている。また、これらはいずれも微細パターン対応の印刷版を作成する技術であり、直接記録媒体に画像を記録するものではなかった。

【0010】このように、従来の画像形成方法では、安全性が高く、簡易な装置で実施し得る、前記のオフィスで用いる印字技術に要求される特性を満足させた印字技術は未だ実現されていなかった。

【0011】高画質(600DPI/多値階調以上)を実現させるには、画像形成材料形状が1ミクロン以下であることが好ましく、それにより色材を含有できる液体系画像形成材料を用いる必要がある。オフィスに設置される事も考慮すると画像形成材料に使われる液体として安全性が高い必要があり、好ましくは安全性に問題のない水を選択するべきであろう。また、オフィスでの印字技術は、少量多品種のプリントを簡易に、安価に作成する必要があるので再生できない印刷版を用いる印字プロセスは適応性に乏しい。それ故に、毎回プリント時に画像信号を入力してイメージ情報を作り、プリント出力は画像化した画像形成材料が普通紙などのユーザーの各種ニーズに対応した各種記録媒体に転写して記録する系のものが市場では好まれる。

【0012】しかも、画像形成材料の色材は画像の堅牢性、高光学濃度化や人体に取り込まれない安全性を考慮すると顔料系の色材を用いることが必要となる。そし

て、印字工程では、必要以上にエネルギーの消費は抑制されなければならない。

【0013】さらに電着材料の析出に要するエネルギーを軽減するために水系分散液には、しばしば、pH調整剤が添加されるが、このpH調整剤が析出した電着膜中に残存すると、画像（電着膜）の再溶解を招くなど、画像安定性の観点から種々の問題を有していることがわかってきた。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記各特性を鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、色材を含む電着材料を用いて高画質な画像を、光画像信号に対応して発生する如き、画像形成部と基準電極の電位差が小さい印加電圧によっても形成することが可能であり、安全性高く、簡易な方法で、自由度が高く、且つ、形成された画像の安定性に優れた画像記録方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の画像形成記録方法の主要構成は、顔料系の色材と特定の電着材料を含有する水系分散液とその容器、電気的画像パターンを発生できる電極を有する像保持部材と対向電極、さらには、補助的部材である、水系電着材料分散液を注入した容器中に像保持部材等を浸漬し、所定の位置に固定する治具及び前記各部材の制御装置からなる。そしてこの装置により電着材料を析出、沈降させて像保持部材上に形成された画像パターンは、直接その像保持部材をドキュメントとして扱えるし、また他のメディアに画像を転写・固定してドキュメントとしても扱える。

【0016】即ち、本発明の画像形成記録方法は、液体を保持し得る容器内に、少なくとも画像パターンに従って電流または電界を供与できる電極と画像を保持する面とを有する像保持部材と、電極対の他方である対向電極を合わせ持つ装置の容器内に、色材とpHの変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する化合物からなる電着材料とを含有する水系分散液を準備し、該像保持部材と対向電極とに画像パターンに従って電流または電界を供与し、像保持部材近傍の分散液のpHを変化させることにより色材を含んだ電着材料を析出・沈降させて画像を形成する画像形成記録方法であって、水系分散液に、沸点が150℃以下のpH調整剤を含有することを特徴とする。

【0017】ここで、前記像保持部材と対向電極とに電流または電界を供与する手段としては、光画像信号入力に対して光画像信号を電流に変換する機構を有し、像保持部材表面に光画像信号に対応して電流を発生させる手段が好ましい。

【0018】この画像形成記録方法においては、形成された画像に何らかの加熱処理を施すことが、画像の安定性の観点から好ましく、加熱処理は、画像様の電着膜に

直接施す、転写工程において、析出・沈降した電着材料を、加熱処理により記録媒体に転写する工程を設ける、析出・沈降した色材を含んだ電着材料を、記録媒体に転写する工程の後に転写した画像を加熱により定着する工程を設ける、などの任意の方法で行うことができる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に、本発明をより詳細に説明する。

【0020】本発明の画像形成記録方法は、液体を保持し得る容器内に、少なくとも画像パターンに従って電流または電界を供与できる電極と画像を保持する平面部材とを有する像保持部材と、電極対の他方である対向電極を合わせ持つ装置の該容器内に、色材とpHの変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する化合物からなる電着材料とを含有する水系分散液（以下、適宜、水系色材電着液又は単に電着液と称する）を満たした装置を用い、電着膜の析出感度を向上させるために、水系色材電着液に特定のpH調整剤を含有させる。

【0021】水系色材電着液の構成材料は、水不溶性の色材粒子と水系電着材料或いは有色の水系電着材料、pH調整剤、水および水系溶媒が主成分であり、その他に湿潤材、水溶性高分子材、エマルジョン材、ラテックス材、各種溶剤、界面活性剤、防曇・防カビ剤などの添加剤を本発明の効果を損なわない限りにおいて使用することができる。

【0022】この方法によれば、電着材料を水系の液体中に溶解、分散し、水系分散中に電極を浸して電圧を印加すると、陽極側の電極上にこれらの電着材料からなる電着膜が生成される。電着材料が無色あるいは淡色高分子材料である場合には、この高分子中に顔料等の色材粒子を分散させて、溶液中に電極を浸し電圧を印加すると、陽極側の電極上に色材粒子を含んだ状態で高分子が析出して顔料と高分子が混合された有色の電着膜が形成される。また、電着材料自体に有色物質を用いることもできる。電着材料が有色である場合には、そのまま着色電着膜が形成されるが、その場合は特に色材を添加する必要はなく、本発明において、「色材とpHの変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する化合物を含む電着材料」とは、それ自体が色材である電着膜形成能を有する染料からなる電着材料をも包含するものとする。

【0023】水系色材電着液の組成としては、固形分が1重量%から40重量%であり、好ましくは5重量%から19重量%である。1重量%より薄い固形分濃度域では、色材成分の分散安定性が得られにくく、また画像の十分な光学濃度が簡単に得られにくいなど問題がある。また40重量%より濃い固形分濃度域では、電着時液の不均一性を生じ易く、さらに、液がチキソトロピー性を示すため液搬送等の取り扱い方が複雑になるなど問題がある。

【0024】電着液の固形成分において、色材微粒子を

別に添加する場合には、色材成分量は全固形成分中で 30 重量%から 80 重量%が好ましく、さらに 40 重量%から 60 重量%が良好である。上記範囲より低い値では、画像のグロスが高くなりすぎたり、画像の光学濃度が低下したりする原因となる。また上記範囲より高い値では、電着効率が低下したり画像の層形成に欠陥や不良を生じやすく定着強度も低くなり色調にも問題を生じたりする。

【0025】電着液の導電度は、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $10^3 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲である。上記範囲より高い値では、電着電圧が高くなり電極の発泡現象が活発化したり電着現象が不安定になり、形成された画像の膜質のバラツキが生じやすくなる。また、低すぎると、画像信号の電流の拡散が生じ、画像の解像度が低下する。

【0026】電着液の粘度は 1 cps から 1000 cps の範囲が良く、より好ましくは 10 cps から 200 cps の範囲である。上記範囲より低い値では、液体の粘性が不足するために液滴の飛散が生じやすくなり、上記範囲より高い値では、電着液体の搬送性や攪拌において稼働負荷が大きくなり、複雑な粘性特性を示したりで効率低下などの問題となる。

【0027】電着液の pH の初期値の設定において、電着液に含まれる電着材料が陽極析出である電着法を適用する場合は、析出開始 pH 点より 1 ± 2 の値の pH 値に設定する、より好ましくは 1 ± 1.5 の値に設定する。また電着材料が陰極析出である電着法の場合は析出開始 pH 点より -1 ± 2 の値の pH 値に設定する、より好ましくは -1 ± 1.5 の pH 値に電着液の pH を設定する。このような初期値に設定することにより、電着材料の析出、沈降がシャープに行われ、高い電着膜生成効率が保たれる。上記範囲外の析出開始 pH 点より析出しやすい pH の設定では、電着液の分散安定性が得られず非画像部に色材粒子の析出を生じたり電着量バラツキが生じるなど不都合がある。また上記範囲外の析出開始 pH の設定では、電着膜生成効率が低く電着電位の上昇や生成膜の膜性に問題を生じる。

【0028】前記好ましい電着液の特性に関与して、本発明の画像形成記録材料において重要な機能を果たす電着材料は、電着液の主成分である水系液体における色材粒子の分散安定性向上機能、電着吸着現象、即ち、環境の電気化学的变化により速やかに析出・沈降して電着膜（画像）を形成する機能、及び、電着した膜（画像）へ耐水性付与機能を重要な役割としている。

【0029】ここで、本発明の画像形成作用について説明するに、電着材料を構成する高分子内のイオン解離している親水基は、通電による像保持部材表面の電着液の pH 変化によりイオン解離が抑制されて疎水性の機能を発現するようになり、それにより電着材料自体の構造全体が疎水化され、色材を内在する電着材料が水系液体に

対して不溶化し、像保持部材表面に析出・沈降して画像を形成するものである。この現象は、pH の変化により電着材料の液体中に広がっていた分子鎖が収縮されて凝集が生じ、そして色材微粒子を併用する場合には、その色材微粒子を含む画像の析出現象が観察されるものと考えられる。このように電着材料に用いられる高分子化合物は、電着液の主成分である水系液体への色材粒子の分散安定性を得る目的と電着吸着現象を起こす事を重要な役割としている。それ故に、電着用分散材は、親水基と水系液体中でイオン解離し易い基の両方または両立する基を含有している分子構造が必要である。さらに、pH の変化により粒子の凝集が生じ、その析出現象が観察できる必要がある。電着液の機能としては、以上の特性が必要とされる。

15 【0030】この電着材料に用いる高分子化合物を選択する目安として高分子の pH の変化に伴う溶解特性を図 1 のグラフに示す。図 1 は、各種の電着材料に用いる高分子の溶解特性と溶液の pH との関係を示すグラフである。高分子内の親水基と疎水基とのバランスが良好で、
20 且つ、条件により疎水基に変わり得る親水基を有する材料においてはグラフ A（実線で示す）のように、ある pH 値を境に急激に析出がおこる、一方、親水基の多い材料の場合、グラフ B（破線で示す）のように pH 値に係わらず溶解性が良好となる。また、疎水基が多い場合、
25 グラフ C（二点破線で示す）の材料のように pH 値に係わらず不溶なものとなる。さらに、親水基と疎水基とのバランスが良好であっても、疎水基に変わり得る親水基を有さないか、その割合の少ない材料は、グラフ D（一点破線で示す）のように、溶解性は変化してもその溶解／析出の変化は画像形成には不十分である。これらの特性は材料と用いる溶媒との関係でも変化する。本発明においてはグラフ A に示すような、ある pH 値を境に急激に析出がおこるものが好ましい。

【0031】電着材料は、熱可塑性樹脂成分を含有した構成であり、調整を行った水系液体に対して十分な溶解性を示さなければならない。そして、図 1 のグラフ A に示すように電着材料が溶解した電着液の pH 値の変化に対して電着材料の溶解状態から上澄みを発生して沈殿を生じる液性変化が pH 範囲領域 1 以内で生じることが必要とされる。より好ましい特性を得るには、pH 範囲が 0.5 以内であることが好ましい。この範囲の特性により、通電による急峻な pH 変化に対しても瞬時に画像の析出を可能とし、また析出する画像の凝集力を高め、電着液への再溶解速度を低減させる機能の付与を可能にしている。それにより、画像の耐水性も得ている。電着液の pH 値の変化に対して溶解状態から沈殿を生じる液性変化の pH 範囲領域が 1 より大きい場合は、十分な画像構造を得るための印字速度の低下や画像の耐水性の欠如など印字特性に問題を残す場合がある。

50 【0032】例えば、カルボキシル基を親水基として用

いた場合、析出開始点及び溶解開始点のpHは酸性領域に設定することが必要であるが、一般的には析出開始点及び溶解開始点のpHは5.0以上、6.9以下、好ましくは、5.5以上、6.5以下の設定とするのがよい。これら記録材料の少なくとも画像保持体表面に接する部分の記録材料のpHが前記値に設定されればよい。pH調整には緩衝液を用いてもよい。

【0033】本発明に係る電着材料の機能としては、以上の作用特性が必要とされ、そのため以下に述べる如き、構造、特性を有することが必要である。

【0034】このような電着材料のうち、無色、或いは淡色の高分子化合物としては、具体的には、イオン解離する親水基を有するモノマー単位と、水系電着液に対する不溶化を促進させる疎水基を有する最小モノマー単位とを含む共重合体により構成され、該共重合体高分子のモノマー単位の疎水基数が親水基と疎水基の総数の割合が40%から80%の範囲に構成され、より好ましくは55%から70%の範囲に構成されたものが特に電着析出効率が高く、低い電着電位で膜形成できる電着特性を示し、電着液の液性も安定しているため、好ましい。なお、この親水基と疎水基の数は、例えば、ビニル系重合体等の場合、高分子重合反応時のモノマーの仕込み比を基準として算出することができる。

【0035】この電着材料に使われる親水基を含むモノマー単位としては、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリルアミド、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水フタル酸、ヘミメリット酸、コハク酸、アジピン酸、プロピオール酸、プロピオン酸、フマル酸、イタコン酸、などおよびこれらの誘導体が用いられる。特に、メタクリル酸、アクリル酸はこの電着現象に対して作用／効果が大きく、pH変化による電着効率がよくまた親水化効率も高く有用な親水性モノマー構造単位となっている。

【0036】本発明に種々のポリマーを使用することができるが、好適にはビニル系モノマーから得られるビニル系重合体、ポリオール及びポリカルボン酸の縮重合によって得られるポリエステル樹脂が挙げられる。重合体中の親水基と疎水基との比は前述した通りであるが、ビニル系重合体の場合、ビニル系重合体を構成するモノマー単位の疎水基数が親水基／親水基と疎水基の総数の割合の40%から80%の範囲となるようにモノマーを仕込むことにより、得られる重合体においてもほぼ同等の比の重合体を得られる。ポリエステル樹脂の場合、ポリオールの水酸基とポリカルボン酸のカルボキシル基との縮重合によって末端に水酸基を有するかカルボキシル基を有する重合体を得られるが、この場合、ポリカルボン酸の仕込み量をポリオールよりも多くすることによって末端にカルボン酸を有する重合体を得られる。この場合、仕込み時に使用されるモノマー単位の疎水基数、親水基数と得られた重合体のそれとは異なるものとなる。

本発明では、得られた重合体中の親水基と疎水基との比が重要である。

【0037】また、この電着材料を構成する共重合体のモノマー単位の親水基部分の50%以上、より好ましくは75%以上がpHの変化により親水基から疎水基に可逆的に変化できるモノマー単位の親水基部分であることが好ましい。この親水基は、水系溶媒中でイオン解離して親水性を示すが、電着液のpH変化によりイオン解離が抑制されて疎水性の機能を発現するような官能基である。

【0038】このイオン解離する親水基としては、具体的には、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、第4アンモニウム基、硫酸エステル基等が挙げられるが、中でもカルボキシル基又はアミノ基を親水基として有するものが、電着現象において画像の析出効率がよく、堅牢性の高い電着膜作成の特性を示している。これらの基は、pHの変化により親水基から疎水基に可逆的に変化する効率が高く、本発明に適用するのに好適である。

【0039】電着材料の構造内の疎水基は、色材として併用する有機顔料に対し親和性が強く、顔料に対する吸着能力があり、良好な顔料分散機能を付与させる。また、電圧の印加によるpHの変化により電着材料の親水基部分の親水性脱離に対して、瞬時に画像析出させる印字の機能も付与させている。特に、電着材料のモノマー単位の疎水基数が親水基と疎水基の総数の割合が40%から80%の範囲のものは、強固な膜を形成させる電着電位を低減させる効果が大きく、それにより光入力による光起電力を用いた低電位な印字プロセスを完成させるのには不可欠の条件となっている。

【0040】この電着材料に使われる疎水基を含むモノマー単位としては、アルキル基、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、などおよびこれらの誘導体が用いられる。特に、スチレン、 α -メチルスチレンは疎水化効率が高く、電着析出効率が高く、そして製造の重合時の制御性も高く、有用な疎水性モノマー構造単位となっている。

【0041】本発明に係る電着材料は、上記の如く、親水基と疎水基を含む分子を前記の比率で共重合した高分子化合物を主成分とするものが好ましいが、各親水基及び疎水基の種類は1種に限定されるものではない。また、共重合体は、ランダム、ブロック、グラフト共重合体のいずれであってもよい。

【0042】また、色素自体が条件の変化により溶解或いは析出、沈殿の相変化を起こす特性をもつ化合物としては、以下のものが例示される。例えば、pH4以上では還元状態をとり水に溶解するが、pH4未満の領域では酸化されて中性状態となり析出、沈殿するフルオレセイン系の色素であるローズベンガルやエオシン、また、

構造変化を伴わなくても溶液の水素イオン濃度 (pH) によって溶解度が大きく変化するカルボキシル基をもった色素材料 (具体的には、耐水性改良インクジェット染料が挙げられ、これは pH 6 以上では水に溶けるがそれ以下では沈殿する) 等が挙げられる。そのほかにも、キノインミン染料の一つであるオキサジン系の塩基性染料 Cathilon Pure Blue 5GH

(C. I. Basic Blue 3) やチアジン系の塩基性染料メチレンブルー (C. I. Basic Blue 9) は pH が 10 以下では酸化状態を取り発色しているがそれ以上になると還元されて不溶化し析出する。また、酸性染料で色素自身が電着形成能力がある、ゼネカ社製の Pro Jet Farst Yellow 2 は、純水 (pH 6 ~ 8) に容易に溶解し、アニオンとして水溶液中に存在しているが pH が 6 以下になると不溶化して析出する性質を持つ。

【0043】電着材料の好ましい特性は前記の通りであるが、本発明の画像形成記録方法に用いられる画像形成材料を構成する電着材料においては、前記の各特性の全てをバランスよく備えていることが好ましい。

【0044】また、本発明の画像形成記録方法において、前記電着材料と併用される色材粒子としては、平均粒子径が 0.01 μm から 1.2 μm、好ましくは 0.02 μm から 0.3 μm の範囲のものが適している。前記平均粒子径範囲を下回る場合画像層の遮光性が低下して光学画像濃度が低下し易かったり画像に必要以上のグロスの発生が生じたり安全性に問題を発生したりしやすい。また、前記平均粒子径範囲を上回る場合色材粒子の電着液の分散状態が不良になり析出物を生じたり、色材粒子が含有する画像層の均一性に問題が生じたり粒子による遮光性が生じ透過型画像に対応出来なくなったり、画像に必要以上のマット化の発生を生じたりし易い。特に平均粒子径範囲 0.3 μm 以下の範囲では水系分散材として分散安定性に優れ、また、色の透明性が高い。

【0045】色材粒子材料としては、水に溶解性の無い又は低い染料や顔料が適しており、具体的には、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、アルミナホワイト、アルミニウム粉、ブロンズ粉、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、群青、黄鉛、コバルトブルー、紺青などの無機顔料類、トルイジンレッド、パーマネントカーミン FB、ファストイエロー G、ジスアゾイエロー AAA、ジスアゾオレンジ PMP、レーキレッド C、ブリリアントカーミン 6 B、フタロシアニンブルー、インダントロンブルー、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット、ピクトリアビュアブルー、アルカリブルートナー、アニリンブラック、パーマネントレッド 2 B、バリウムリソールレッド、キナクリドンマゼンタ、ナフトールレッド HF 4 B、フタロシアニングリーン、ベンズイミダゾロンレッドなどの有機顔料類、ピクトリアブルー 4 R ベース、ニ

グロシン、ニグロシンベース、C. I. Solvent Yellow 19、C. I. Solvent Orange 45、C. I. Solvent Red 8 などの油溶性染料類や、その他、分散染料、染め付けレーキ顔料、色素を樹脂に含有させた樹脂粉末などが適切な特性が得られるものとして挙げられる。

【0046】これらの色材微粒子は、無色或いは淡色の電着材料の着色成分として使用してもよく、或いは、有色の電着材料とともに用いて、電着膜の色相を調整することもできる。

【0047】また、これらの電着材料は、イオン性の置換基を有している界面活性剤、水溶性高分子および低い重合度の高分子を添加することにより、分散安定性および電解付着膜の膜性において良好な特性を示した。

【0048】添加剤として好ましい効果を奏する水溶性高分子および低い重合度の高分子をの例としては、アルキルアルキレンオキシドカルボン酸塩、アルキルオキシドカルボン酸塩、アルギン酸変性カルボン酸塩、カルボキシ変性メチルセルロース、ポリアクリル酸変性カルボン酸塩、アクリル酸変性カルボン酸塩、ポリエチレンオキシド変性カルボン酸塩、エポキシ変性カルボン酸塩、ポリエタノールアミン変性メチルセルロース、アミン変性アルギン酸塩、アミン変性ポリアクリルなどが挙げられ、これらは分散材として有効である。

【0049】本発明に用いられる pH 調整剤は、色材分散電着液の pH 値を、電着材料が析出、沈降しやすい値に調整すること、分散材をより効率的に働かせて色材の分散安定性を確保すること、電着分散材を水や主要溶媒に溶解し易くするなどの主な作用を有する。電着膜により画像形成した後は、膜中に残存する pH 調整剤は電着画像の耐水性を損なわせる効果があるため画像形成後は速やかに除去することが好ましい。

【0050】本発明の画像形成方法において、水系分散液には一種の pH 調整剤を用いてもよく、複数の pH 調整剤を含有させてもよい。いずれの場合においても、少なくとも一種の pH 調整剤は、前記水系分散液において、電着材料を溶解する pH 側に pH を調整するためのものであり、この働きを有する pH 調整剤の沸点が 150℃ 以下であることを要するものである。即ち、像保持部材上に電着膜が形成され、電着形成されたこの画像が pH 調整剤を含んだまま放置されると、その pH 調整剤が電着形成された画像を (再) 溶解することになり、形成された画像を劣化させるためである。

【0051】このとき、pH 調整剤の沸点が 150℃ 以下のものを用いれば、大気中に放置されるか、画像転写工程や画像定着工程等で、加熱した時などに、速やかに容易に pH 調整剤が除去される。これにより、画像形成が完成したのち、経時的自然放置で電着画像内の pH 調整剤が速やかに揮発により除かれ、画像の劣化が防止され、耐水性、堅牢性が向上する。さらに、電着膜析出

(画像形成)後に、加熱処理を行うことにより、さらに短時間で効率よくpH調整剤が除去されるため、pH調整剤が電着膜中に存在する時間が大幅に減少し、画像の劣化が防止され、画像の耐水性が飛躍的に向上し、画像の堅牢性が大きく増強される。このように、再溶解を促進させる側のpH調整剤を除去することで著しい効果が得られる。

【0052】上記の理由により、水系分散液が複数種のpH調整剤を含有する場合、電着材料を溶解するpH側に調整するためのpH調整剤のみが沸点150℃以下のものであればよく、電着材料を析出、沈降するpH側に調整するためのpH調整剤は、必ずしも沸点が150℃以下のものがある必要はないものである。

【0053】ここで、形成された画像への加熱処理としては、像保持部材上に形成された電着膜を直接加熱する方法、電着材料を、加熱処理により記録媒体に転写する方法、電着材料を、記録媒体に転写した後、転写した画像を加熱する方法等を挙げることができるが、適切な加熱処理によるpH調整剤の除去を行いうるかぎり、加熱方法や加熱工程を施す時間に特に制限はない。加熱方法も、ヒーターを内蔵したローラーやプレートによる接触加熱、温風、赤外線等による非接触加熱でもよく、接触加熱の場合、加圧を伴ってもよく、加熱のみを行ってもよい。

【0054】好適に用いるpH調整剤としては、前記好ましい沸点(150℃以下)を有するものであれば、いずれも用いることができるが、効果の観点から、30~120℃程度の沸点を有するものがより好ましい。沸点が150℃を超えるものは、電着膜中に残存して膜の安定性を損なう虞があり、30℃未満のものは、電着液内における安定性が不十分となり、電着液のpHが変化しやすくなり、均一で安定した画像形成が困難となる。

【0055】好適に用いるpH調整剤としては、アンモニア(沸点: -33.4℃、以下、括弧内に示す)、メチルアミノエタノール(135℃)、ジメチルアミノエタノール(134℃)、エチルアミノエタノール、エチレンジアミン(116.5℃)、プロピレンジアミン(119.3℃)、メチルアミン(-6.3℃)、ジメチルアミン(-93.0℃)、トリメチルアミン(3.4℃、755mmHg)、モノエチルアミン(16.6℃)、ジエチルアミン(55.5℃)、トリエチルアミン(89.4℃、760mmHg)、プロピルアミン(49.7℃)、ジプロピルアミン(109.2℃)、ブチルアミン(78℃)、ペンチルアミン(104.5℃)、塩化水素(-85℃)、ギ酸(101℃)、酢酸(118℃)、塩酸(-85℃)などが挙げられる。沸点の測定方法は、公知の方法を適用できる他、単体の場合には、化学便覧等の文献中に記載の値も参照することができる。

【0056】また、前記電着材料や色材粒子とともに用

いられる水系溶媒としては、水、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール、などのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、エタノールアミン、ジメチルアミン、トリエタノールアミンなどの各種アミン類、酢酸、硫酸、リン酸、しゅう酸、フタル酸などの酸類など1つまたは複数混合して使用することができるが、とくに水を主成分とする混合溶媒が安全性、安定性やコストの面で非常に有用である。

【0057】水系溶媒成分の蒸発による電着溶液の変質を防止するために水溶性溶剤を湿潤材として配合することが好ましいが、この水溶性溶剤としては、親水性が高く水と共沸点を持ち高沸点で低蒸気圧の液体がよい。必要特性としては、極性が高い溶媒であり沸点150℃以上で大気での飽和蒸気圧100mmHg以下、好ましくは、沸点150℃以上で大気での蒸気圧60mmHg以下が良い。前記範囲を外れると電着溶液の蒸発が大きく電着溶液の寿命を短くしたり、液の特性の変化を大きくしたりし、安定した電着特性を得られにくい。組成比率は、0.5重量%から70重量%の範囲が良く、好ましくは5重量%から30重量%の範囲が良い。具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジアセトナールコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、エチレングリコールジアセテートなどが代表例として示される。

【0058】高分子添加材、エマルジョン材料の添加は、電着時の安定した着膜生成特性を与え且つ電着膜の膜性の改善、電着画像の堅牢性や膜の電気抵抗制御に大きく効果を示す。それらの添加量は、固形分の含有濃度として、0.2重量%から50重量%の範囲が良く、好ましくは1重量%から15重量%の範囲が良い。

【0059】高分子添加材としては、ゼラチン、アラビアゴム、ペクチン、カゼイン、デンプン類、微結晶セルロース、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸共重合体、メチルセルロース系誘導体などが代表例として示される。

【0060】エマルジョン材料としては、ポリ酢酸ビニルエマルジョン、酢酸ビニルコポリマーエマルジョン、アクリル酸エステルコポリマーエマルジョン、合成ゴムラテックスなどが代表例として示される。その他にも、防腐・防カビ剤、液体粘度調整剤などの添加が行われる場合も有る。特に、本発明においては分散媒として水系の液体を用いているため、微生物の繁殖やカビの発生により液の劣化が生じ易いく、液の安定性の観点からは、防腐・防カビ剤を添加することが好ましい。

【0061】本発明の画像形成記録方法における好ましい画像形成条件および好適に用いられる装置について以下に示す。

【0062】本発明の方法における画像形成(電着)工

程の電極および像保持部材の間に印加される電圧差は、
± 9 V 以内の直流電源を用いることが多い。但し、画像
上の 1 画素づつをシャープに再現するため、短時間幅の
直流パルスおよびその短パルスの重畳での信号入力を行
う場合も有る。印加される電圧差は、より好ましくは 5
V 以内の直流電源を用いる、より膜性を重要視するなら
ば、3 V 以内の直流電源を用いる。9 V 以上の電圧差を
印加すると液中にある電極表面から溶液の電気分解によ
る気泡の生成が激しくなり、電極表面の電界分布が不均
一になり、膜自体の膜質が不均一になったり、気泡の脱
泡現象により膜表面が凸凹になったりし、狙いとする微
細なパターンの画像再現が困難になる。

【0063】本発明の画像形成工程に類似した技術に電
着塗装があるが、一般に、電着塗装では、印加電圧を 5
0 V 以上与えて電着を行っている。これは、印加電圧が
低いと生成する電着膜の抵抗が高いこともあり電着膜形
成が進むに従い電着膜形成速度が大きく低下し必要な膜
厚（一般に 30 μm 以上）を得られないため、それを避
けるため高い電圧印加を行い電気分解による激しい発泡
現象を起こさせ、それを利用して電極面近傍の攪拌を行
い新しい電着液に電極面を接触させることで電着塗装と
して必要な膜厚を得ている。

【0064】また、電圧印加手段も電圧の安定化を考慮
した 3 極電極方式を用いる場合もある。また、このよう
な電圧差の小さい電圧の印加で画像形成を行うことがで
きるため、本発明の画像形成工程には、光画像信号入力
に対して光画像信号を電流に変換する機構を電圧印加手
段として用いることができる。

【0065】即ち、光起電力は通常 1 V 以下、例えば、
シリコン系の材料を用いた汎用のもので 0.6 ~ 0.7
V 程度であるが、バイアス電圧を 2 ~ 5 V 程度でするこ
とを考慮すれば、本発明の画像形成記録方法は、光画像
信号入力に好適に用い得ることがわかる。

【0066】光書き込みの場合は、像保持部材の構成が
少なくとも面状電極層、光導電性材料層よりなり、光照
射部分の像保持部材表面に電流が流れ色材粒子の電解付
着現象が発生する構造となっている。

【0067】次に、本発明の画像記録方法に好適に用い
得る画像記録装置について説明する。図 2 は後述する実
施例 1 に用いる本発明の画像記録装置を示す概略図であ
る。画像記録装置は、電着用水系色材液 1 を満たした電
着液浴 1 内に、裏面から画像信号を入力できるワーク電
極の付いた平面部材からなる像保持部材 3 が、裏面がそ
の液浴の外部に出るように配置され、対向電極 5、塩橋
を利用した制御電極 6 も同浴 1 内に設置されている。こ
の像保持部材 3 は、4 mm 厚の板ガラス基板に ITO の
透明導電層を与えその上に 2 層の有機光導電体層の積層
構造により作られ、ITO 導電層をワーク電極とし、有
機光導電体層の表面は段差が無く平滑になしてある。各
電極をポテンショスタット電源 4 に結線し、像保持部材

3 の裏面の光画像入力部に画像入力しながらポテンショ
スタット電源 4 より、ワーク電極と対向電極 5 の間に電
圧を印加し、電着液中の電着材料を色材粒子と共に像保
持部材 3 の表面に析出させて画像を形成するものであ
る。ここで記録された画像は、後述するように所望によ
り普通紙やプラスチックフィルムのような被転写体に転
写、定着させることもできる。

【0068】この画像記録方法について詳細に説明す
る。図 3 は電着材料析出による画像記録現象を示す概念
図である。像保持部材 3 に画像様に配置された疑似電流
供給電極 7 に直流電源 8 から電圧が印加されると、電極
7 近傍の電着液 1 の pH が変化し、電着液 1 中に溶解、
分散された色材粒子を含む電着材料 9 が像保持部材 3 の
表面に析出して、画像様に析出した色材を含む高分子化
合物が付着し画像 10 記録が行われる。また、図 4 に、
電着液中の電着粒子の構造を概念図で示す。電着液中に
おいて、電着材を構成する高分子化合物 25 は、色材粒
子 24 を被覆するようにその表面近傍に存在し、一部が
電着材の遊離イオン 26 として存在すると推定される。

【0069】次に、このように記録された画像を別の記
録媒体に転写・定着するプロセスについて説明する。図
5 (A) は前述の画像記録プロセスを示す概略図であ
る。像保持部材 3 表面に析出した記録材料によって形成
された画像 10 が保持されている。(B) は画像転写プ
ロセスを示す概略図である。水系電着液 1 より取り出さ
れた像保持部材 3 に被転写体である普通紙 11 を積層
し、転写ローラー 12 で加圧、さらに好ましくは加熱、
加圧し、画像 10 を普通紙 11 上に転写、定着させる。

(C) は普通紙 11 上に転写、定着された画像 10 を示
し、このようにして普通紙（転写媒体）11 への画像の
記録が完了する。

【0070】本発明の画像記録方法に用いる像保持部材
は、画像形成される表面の平滑性が高く段差が無いもの
が良好な印字特性を得られ、また良好な転写特性が得や
すく、繰り返し像保持部材を用いて異なる画像を形成す
る場合の画像の残留を防止し得る観点から、表面エネ
ルギーが低いことが重要な特性となってくる。

【0071】具体的には、像保持部材の表面の表面粗さ
(Ra) が 0.01 μm から 1.5 μm の範囲であ
り、より好ましくは 0.06 μm から 0.5 μm の範
囲であることにより良好な転写特性が得られる。また、
像保持部材の表面の臨界表面張力は、35 dyne/cm 以下、より好ましくは 20 dyne/cm から 29 dyne/cm の範囲であることにより良好な転写特性
が得られる。

【0072】これらの観点から、像保持部材の表面に低
表面エネルギー層を形成することが必要であり、その材
料としては、例えば、フッ素系樹脂、フッ素ゴム (FEP)、ジメチルシロキサン系樹脂、シリコンゴム、ワ
ックス系材料等が挙げられ、さらに層自体の電気抵抗を

制御する目的で、これらの材料に導電粉体を混合して得られる複合材料も使用される。

【0073】像保持部材表面は、前記の如く表面の平滑性が高く、表面エネルギーの低いものが良好な印字特性を得られる。特に、この特性は繰り返し像保持部材を用いる場合において重要な特性となってくる。これにより、像保持部材面上の画像の物理的クリーニング性が高くなり、毎回異なる画像記録を行っても常に前回の記録画像情報の履歴が残らない印字サイクルを構築できる。

【0074】画像形成工程において、電着溶液の浴の液性の均一性を保つために、液浴の中での攪拌は行うことが、均一性のある画像（電着膜）形成し得る観点から好ましい。但し、余り強すぎる攪拌は膜生成を遅らせたり液飛散を発生することもあるため、液の状態を考慮して好適な攪拌条件を選択する必要がある。

【0075】また液温の制御を行うことにより、より均一で良い膜性を得ることができる。この現象自体が液温の影響を受けるため、高画質画像の再現を狙う場合は、特に精度の高い液温制御システムの設置が必要である。

【0076】画像形成工程において像保持部材の平面部材表面に形成された画像は別の記録媒体に転写することができる。画像の転写工程では、形成された画像（電着膜）は、像保持部材より、静電気力、圧力、粘着力などを用いて、普通紙などの転写媒体に転写される。

【0077】像保持部材の構成形態が、ベルト形状であると、画像の記録と被転写体への転写、定着が連続的に行えるため、効率的な画像記録が可能となる。

【0078】このようなベルト状の像保持部材を作成するにあたっては、基板材料としてポリイミド樹脂及びその変性化合物、ポリアラミド樹脂及びその変性化合物、若しくは、シリコン樹脂及びその変性化合物等のポリマー、あるいは、これらのものを主成分とする材料等が挙げられる。像保持部材をベルト状になすと、ベルトを鋭角度に屈曲して表面に付着した色材を効率よく脱離することができ、像保持部材面上の画像の物理的クリーニング性を高くし、毎回異なる画像の粒子析出記録を行っても常に前回の記録画像情報の履歴が残らない印字サイクルを構築可能にする。

【0079】図6は、本発明に係る画像記録装置のシステムの一態様を示す概略図である。像保持部材3がベルト形状であるため、水系色材液1中で光信号を付与されることにより記録された画像10はベルト状の像保持部材3表面に付着したまま搬送され、転写部分で紙ロール19から供給される紙11上加圧、加熱ロール12の間隙を通過する際に転写される。像保持部材3上に残留した色素はクリーニングブラシ20で除去され、クリーニング廃棄物皿21に蓄積される。クリーニングブラシ20によりクリーニングされた像保持部材3は再び画像記録に供される。

【0080】特に、画像転写においても、膜形成時に電

解付着溶液の液体成分を適量含んだ状態で画像転写を行なうことで、未転写画像材料が粘性を持った特性を示し、画像の転写工程が圧力だけで画像の粘性変形を生じさせ転写が可能となる。それによりシステム全体がよりコンパクトで無駄なエネルギーを消費しない画像形成プロセスも構築できる。

【0081】像保持部材表面の画像形成材料の除去方法は、ブレード法、ファークラシ法、弾性ローラ法、クリーニングウエブ法、粘着方法などのクリーニング法が用いられる。

【0082】像保持部材を前記の如くベルト形状にして連続的に使用する場合、画像形成工程、画像転写工程の終了後、再度、画像形成工程に供される前に平面部材表面に残留した色材、電着材料等を除去することが好ましい。像保持部材の平面部材表面に残留した画像形成材料の除去方法は、ブレード法、ファークラシ法、弾性ローラ法、クリーニングウエブ法、液体洗浄法などの公知のクリーニング法を適用することができる。

【0083】本発明の画像形成記録方法は、水系に色材粒子が存在した液中に光画像信号に対応して電流を生じる像保持部材を配し、その画像電流に対応して電着現象を発生させイオン性の色材粒子群を含む画像を像保持部材面上に形成する記録方法、またその記録画像を転写媒体に転写する後工程をも含む画像形成記録方法である。特に、画像形成後の加熱工程或いは、加熱・転写工程が像保持部材面上に付着した画像（電着膜）より沸点の低いpH調整剤量を低減し、それにより画像の堅牢性が得られる画像形成記録方法であり、わずかな印加電圧で解像度が高く、堅牢性の良好な光画質の画像形成を行うことができるため、応用範囲が広い。

【0084】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこの実施例に制限されるものではない。

【0085】（実施例1）カーボンブラック粉末（平均粒子径0.1μm） 10重量部、ジエチレングリコール 15重量部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸 3重量部、ポリエチレングリコールジカルボン酸 3重量部、水溶性アクリル樹脂6重量部、イソプロパノール 7重量部、20重量%アンモニア水 2.0重量部、蒸留水 55重量部、以上の材料を混合し、中強度のプロペラ攪拌を1時間行いカーボンブラック粉末を十分に液体に湿潤させて粗分散液を作成した。次にこの分散液をホモジナイザー分散機を用いて3分間の高強度強制分散処理を行い分散原液を作成した。蒸留水 120重量部、グリセリン 10重量部、防かび剤（ICI社 プロキセルXL-2） 0.8重量部、の混合した希釈液をプロペラ攪拌を行いながらこの分散原液中に滴下し、電着用色材粒子分散液を完成させた。この液は、酢酸水溶液（沸点：118℃）およびアンモニ

ア水溶液（沸点：- 3 3 . 4℃）により pH を調整して、pH 7 . 5 に設定した。

【0 0 8 6】この液の色材粒子析出開始点の pH は 6 . 0 であった。また、この液の導電度は $7 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0 0 8 7】次に、図 2 に示す如き画像記録装置にこの水系色材液を適用して画像記録を行った。画像記録装置は、図 2 に示す通り、裏面から画像信号を入力できるワーク電極の付いた像保持部材 3 を上記電着液 1 を入れた電着液浴 2 に裏面がその液浴の外部に出るように置き、そして対向電極 5、塩橋を利用した制御電極 6 を浴内に設置した。この像保持部材は、4 mm 厚の青板ガラス基板に ITO の透明導電層を与えその上に 2 層の有機光導電体層（ペリレンフタロシアニン系有機光導電体層）の積層構造により作られ、ITO 導電層をワーク電極にし、有機光導電体層の表面は段差が無く平滑にできていた。各電極をポテンショスタット電源に結線した。そして、像保持部材の裏面の光画像入力部に画像入力しながらポテンショスタット電源より、ワーク電極とカウンター電極の間に 2 . 8 V の D . C . 電圧を 1 7 秒間印加した。

【0 0 8 8】次に、この画像形成を終了した像保持部材を液中より取り出し、3 0 秒間 1 3 0℃の乾燥機で液体分及びアンモニア分を析出画像より除去し、像保持部材表面に光学画像濃度 1 . 3 1 の高画質像が形成されていることを確認した。この画像を蒸留水で 3 0 秒間、表面の洗浄を行ったが、光学画像濃度 1 . 3 1 は変わらず、高い堅牢性をしめすことがわかった。

【0 0 8 9】（実施例 2）カーボンブラック粉末（平均粒子径 0 . 0 5 μm ） 2 0 重量部、ポリエチレングリコール 1 0 重量部、ポリメチルアクリレートジカルボン酸 6 重量部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルカルボン酸 6 重量部、水溶性アクリル樹脂 6 重量部、イソプロパノール 1 0 重量部、アンモニア水溶液 6 重量部、蒸留水 5 0 重量部、以上の材料を混合し、中強度のプロペラ攪拌を 3 時間行いカーボンブラック粉末を十分に液体に湿潤させて粗分散液を作成した。次にこの分散液体をボールミル分散機を用いて 2 4 時間の分散処理を行い分散原液を作成した。蒸留水 2 0 0 重量部、グリセリン 2 0 重量部、防かび剤（ICI 社 プロキセル XL-2） 0 . 5 重量部、の混合した希釈液をプロペラ攪拌を行いながらこの分散原液中に滴下し、電着用色材粒子分散液を完成させた。この液は、塩酸水溶液（沸点：- 8 5℃）およびアンモニア水溶液（沸点：- 3 3 . 4℃）により pH を調整して、pH 7 . 0 に設定した。

【0 0 9 0】この液の色材粒子析出開始点の pH は 5 . 5 であった。また、この液の導電度は $5 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0 0 9 1】次に、図 7 に示す画像記録装置を用いて、

裏面から画像信号を入力のできるワーク電極の付いた像保持部材 3 を上記電着液を入れた液浴 2 に裏面が液浴の外部に出るように置き、そしてカウンター（対向）電極 5、塩橋を利用した制御電極 6 を浴内に設置した。この像保持部材 3 は、2 mm 厚の石英基板に ITO の透明導電層を与え、その上に実施例 1 と同様の 2 層の有機光導電体層を形成した積層構造により作られ、ITO 導電層をワーク電極にし、有機光導電体層の表面は平滑に出来ていた。各電極をポテンショスタット電源に結線した。

そして、像保持部材の裏面の光画像入力部にレーザー光源 2 2 から照射される He - Ne レーザー光 2 3 により画像入力しながらポテンショスタット電源 4 より、ワーク電極とカウンター電極の間に 4 . 0 V の D . C . パルス電圧（パルス幅 2 ms / パルス周期 3 ms）を印加した。

【0 0 9 2】次に、この画像形成を終了した像保持部材を液中より取り出し、その像保持部材表面に平滑な普通紙をのせて、1 5 0℃の表面温度のシリコンゴムを被覆した一対のアルミロールの間を加圧状態で通過させ、この普通紙上に画像の加熱・転写と同時にこの加熱によるアンモニア成分の除去を行った。そして普通紙上に光学画像濃度 1 . 2 8 の高画質像が形成されていることを確認した。この画像記録紙の耐水試験として、6 0 秒間 4 0℃の純水に浸漬させて浸漬前後の光学画像濃度変化を評価したが、光学画像濃度の変化量は 0 . 1 以下であり、高い耐水性、堅牢性をしめすことがわかった。。

【0 0 9 3】（実施例 3）フタロシアニン粉末（平均粒子径 0 . 0 5 μm ） 1 0 重量部、エチルセルソルブ 1 0 重量部、ポリオキシエチレンアルキルフェニル酢酸 7 重量部、ポリメチルアクリレートジカルボン酸 4 重量部、水溶性アクリル樹脂 6 重量部、イソプロパノール 1 0 重量部、ジメチルアミノエタノール 4 重量部、蒸留水 5 0 重量部、以上の材料を混合し、中強度のプロペラ攪拌を 0 . 5 時間行い顔料粉末を十分に液体に湿潤させて粗分散液を作成した。次にこの分散液をホモジナイザー分散機を用いて 6 分間の分散処理を行い分散原液を作成した。蒸留水 1 7 0 重量部、ジエチレングリコール 3 0 重量部、防かび剤（ICI 社 プロキセル XL-2） 0 . 5 重量部、の混合した希釈液をプロペラ攪拌を行いながらこの分散原液中に滴下し、電着用色材粒子分散液を完成させた。この液は、塩酸水溶液（沸点：- 8 5℃）およびジメチルアミノエタノール水溶液（沸点：1 3 5℃）により pH を調整して、pH 7 . 6 に設定した。この液の色材粒子析出開始点の pH は 6 . 0 であった。また、この液の導電度は $5 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0 0 9 4】次に、図 8 の装置を用いて、裏面から電流画像信号を入力できる像保持部材 3 を上記電着液を入れた電着液浴 2 に裏面が電着液浴の外部に出るように置き、そしてカウンター電極 5、塩橋を利用した制御電極

6を浴2内に設置した。この像保持部材3は、5mm厚の電流拡散を抑制した導電層を与えその導電層の液に接する表面は平滑に出来ていた。各電極を制御電源に結線した。そして、像保持部材の裏面の画像入力部に600 D P I の針電極画像入力印字ヘッド12を用いて画像入力し、針電極とカウンター電極の間は10.0VのD. C. パルス電圧（パルス幅2ms / パルス周期3ms）を印字ヘッド12の走査速度に同期して印加した。

【0095】次に、この画像形成を終了した像保持部材を液中より取り出し、100℃の熱風で30秒間表面を乾燥させ、像保持部材表面にシアン色の光学画像濃度1.43の高画質像が形成されていることを確認した。また、針電極とカウンター電極の間の電圧を6.5VのD. C. パルスによる印字し、同様に熱風乾燥を行い、像保持部材表面にシアン色の光学画像濃度1.10の高画質像が形成されていることを確認した。

【0096】このことから、印加する電圧を調整することにより、得られる画像の光学画像濃度1.53を制御しうることがわかった。

【0097】（実施例4）カーボンブラック粉末（平均粒子径0.02μm） 20重量部、ポリエチレングリコール 10重量部、ポリメチルアクリレートジカルボン酸 5重量部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルカルボン酸 5重量部、水溶性アクリル樹脂 6重量部、イソプロパノール 10重量部、メチルアミノエタノール 3重量部、蒸留水 50重量部、以上の材料を混合し、中強度のプロペラ攪拌を3時間行いカーボンブラック粉末を十分に液体に湿潤させて粗分散液を作成した。次にこの分散液をボールミル分散機を用いて24時間の分散処理を行い分散原液を作成した。蒸留水 200重量部、グリセリン 20重量部、ピロール 4重量部、防かび剤（ICI社 プロキセルXL-2） 0.5重量部、の混合した希釈液をプロペラ攪拌を行いながらこの分散原液中に滴下し、電着用色材粒子分散液を完成させた。この液は、燐酸水溶液およびメチルアミノエタノール水溶液（沸点：135℃）によりpHを調整して、pH6.7に設定した。この液の色材粒子析出開始点のpHは5.0であった。また、この液の導電度は $3 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0098】次に、図7の実施例2と同様の装置を用いて、裏面から画像信号を入力のできるワーク電極の付いた像保持部材を上記電着液を入れた電着液浴に裏面が電着液浴の外部に出るように置き、そしてカウンター電極、塩橋を利用した制御電極を浴内に設置した。この像保持部材は、2mm厚の石英基板にITOの透明導電層を与えその上に2層の有機光導電体層の積層構造により作られ、ITO導電層をワーク電極にし、有機光導電体層の表面は平滑に出来ていた。各電極をポテンショスタット電源に結線した。そして、像保持部材の裏面の光画像入力部にHe-Neレーザー光により画像入力しながら

らポテンショスタット電源より、ワーク電極とカウンター電極の間に3.0VのD. C. 電圧を印加した。

【0099】次に、この画像形成を終了した像保持部材を液中より取り出し、その像保持部材の画像のある表面に平滑な普通紙をのせて普通紙へ圧力転写を行い、転写された画像を、表面温度を160℃に加熱したシリコンゴムを被覆した一対のアルミロールの間を線圧300g / cmの加圧状態で通過させ、この普通紙上の画像のアミン成分の除去と定着を行った。そして普通紙上に光学画像濃度1.26の高画質像が形成されていることを確認した。この画像を室温で30秒間超音波振動の掛かる水槽の水中に浸漬させたが、画像濃度の変化は、0.1以下であり、高い耐水性と堅牢性を示すことがわかった。

【0100】

【発明の効果】以上述べたように、この発明によれば、150℃以下の沸点を有するpH調整剤を含有する水系電着材分散液により、画像信号に対応して電流を流すことができる画像保持部材に電着現象により画像形成し、その後画像を加熱する工程でpH調整剤、或いは特に、画像の劣化、溶解を促進するpH調整剤だけを、除去することで、高光学濃度、高解像、低画像厚み画像構造であり、中間調再現が良好で、画像堅牢性及び安全性が高い印字特性の画像が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 水系色材液のpH変化と色材の溶解特性との関係を示すグラフである。

【図2】 実施例1の画像記録に用いた画像記録装置を示す概略図である。

【図3】 電着材料析出による画像記録現象を示す概念図である。

【図4】 電着液中の電着粒子の構造を示す概念図である。

【図5】 （A）～（C）本発明の画像形成記録プロセスを示す概要図である。

【図6】 ベルト状の像保持部材を有する画像記録装置を用いた本発明の画像記録システムの一態様を示す概略図である。

【図7】 実施例2の画像記録に用いたレーザー発生装置を備えた画像記録装置を示す概略図である。

【図8】 実施例3の画像記録に用いたLED印字ヘッドを備えた画像記録装置を示す概略図である。

【符号の説明】

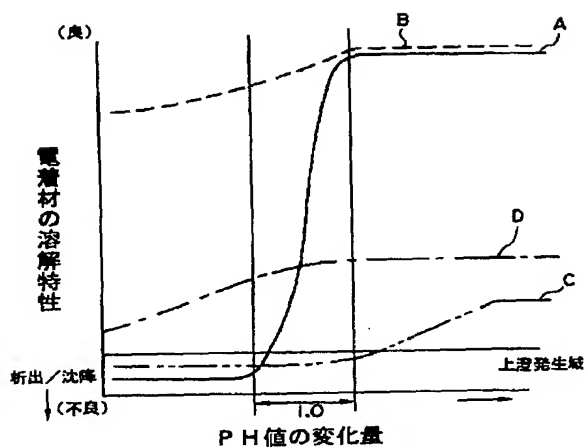
- 1 電着用水系色材液
- 2 液浴
- 3 像保持部材
- 4 ポテンショスタット電源
- 5 対向（カウンター）電極
- 6 制御電極
- 9 色素

- 10 画像
- 11 普通紙（被転写体）
- 12 定着ローラー
- 22 画像投影装置
- 24 レーザー光源

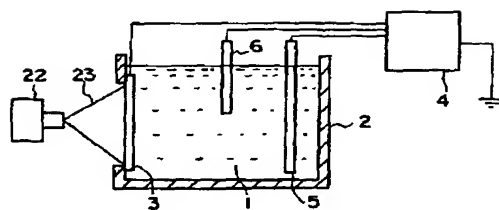
- 25 レーザー走査系
- 27 印字ヘッド走査系
- 28 LED画像信号入力ヘッド

05

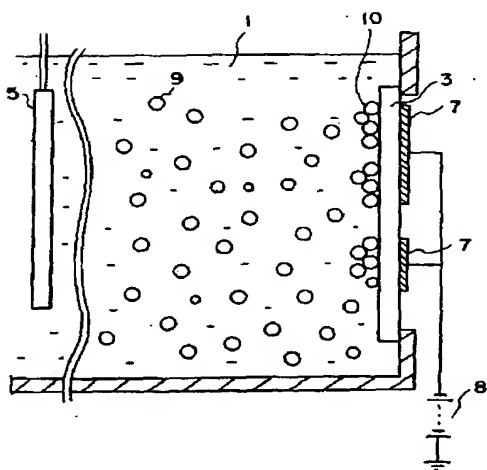
【図1】



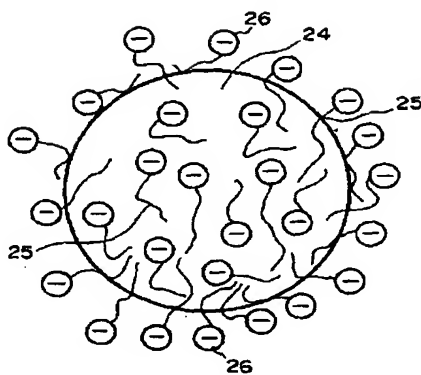
【図2】



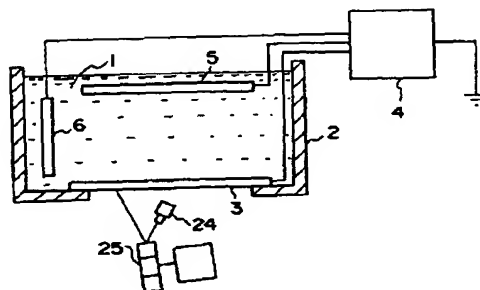
【図3】



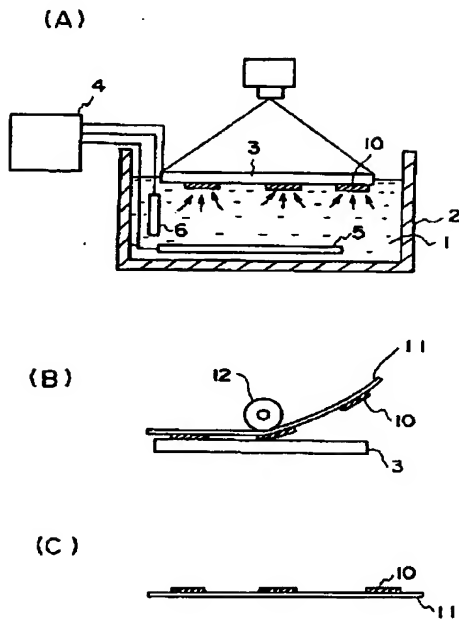
【図4】



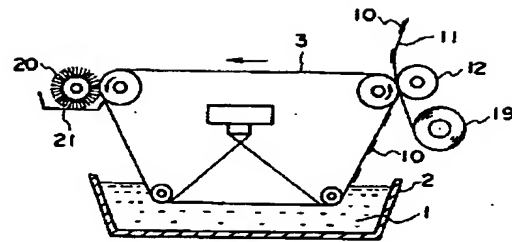
【図7】



【図5】



【図6】



【図8】

